

УДК 620.193.4

В.А. КАЧАНОВ, канд. хим. наук, **Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,
Т.Э. ШЕПИЛЬ, **Т.А. БАЛАК**, **Е.К. ГВОЗДИКОВА**, **В.Ю. КОЗИН**,
Н.А. КОНДАКОВА, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

ПРИЧИНА РАЗРУШЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТОГО РАЗБОРНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА ИЗ СТАЛИ 316L В НАСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ МЭА БАГЛЕЙСКОГО КХЗ

В статті наведені результати дослідження причин руйнування пластичного теплообмінника із сталі 316L, який експлуатувався в насиченому розчині моноетаноламіну. Показано, що основною причиною руйнування є присутність в робочому середовищі сірководню, роданіду, форміату та інших домішок.

В статье приведены результаты исследования причин разрушения пластичного теплообменника из стали 316L, который эксплуатировался в насыщенном растворе моноэтанолламина. Показано, что основной причиной руйнування является присутствие в рабочей среде сероводорода, роданида, формиа и других примесей.

The article presents the results of the causes of destruction of plastic exchanger steel 316L, which in yekspluatuvavsya nasychonomu monoyetanolaminu solution. Shown that the main reason is ruynuannya presence of hydrogen sulfide in the working environment, rodanidu, formiatu and other impurities.

Решаемые проблемы:

Впервые для подогрева насыщенного сероводородом раствора МЭА очистки коксового газа коксохимического завода применили пластинчатые теплообменники с толщиной пластин 0,6 мм.

Теплообменник разрушился после двух лет эксплуатации и была проведена работа по выяснению причины разрушения указанного теплообменника.

Постановка задачи:

Для исследования причин выхода из строя пластинчатого теплообменника были проведены химический анализ рабочих сред и металла, из которого был изготовлен теплообменник, металлографические исследования и исследования коррозионно-электрохимического поведения конструкционных материалов в рабочих растворах действующей установки.

По паспортным данным материал теплообменника соответствует импортной стали AISI 316L, близким аналогом которой является отечественная сталь 03X17H14M3.

Рабочие среды в теплообменнике:

- подогреваемая среда – насыщенный раствор МЭА, температура – 40 – 100 °С;
- охлаждаемая среда – регенерированный раствор МЭА, температура – 120 – 60 °С.

Насыщенный 15 % раствор МЭА после очистки коксового газа содержит сероводород, формиаты, роданиды и другие примеси.

В растворе определяли содержание сероводорода комплексометрическим методом титрованием раствором гексацианоферрата (111) при pH = 9.

Содержание сероводорода в насыщенном растворе МЭА составило 25,5 г/л, в регенерированном растворе – 1,93 г/л.

Содержание формиатов определяли методом пермангонатометрии в подкисленном до pH = 2 растворе.

Содержание формиатов составило 113 г/л.

В растворе также присутствуют роданид-ионы в количестве 97 г/л.

Таким образом, исследуемый раствор обладает высокой агрессивностью за счёт присутствия большого количества сероводорода, формиат-ионов и роданид ионов [1].

При повышении температуры до 90 °С и более в парогазовой фазе, возможна диссоциация формиатов с образованием муравьиной кислоты, что делает рабочую среду ещё более агрессивной.

После 2,5 месяцев эксплуатации в теплообменнике обнаружена интенсивная равномерная коррозия в области коллекторного отверстия (рис. 1).

Металл пластины существенно утоняется к коллекторному отверстию (рис. 1 и рис. 2), характер коррозии – равномерный.

Скорость коррозии увеличивается по мере приближения к коллекторному окну.

Проведенный спектральный анализ стали показал, что по химическому составу металл пластины соответствует стали AISI 316L (табл. 1).

Микроструктура металла изучалась на образцах, вырезанных непосредственно в зоне интенсивного разрушения до и после травления при увеличениях $\times 70$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 450$.



Рис. 1. Интенсивная равномерная коррозия на участке, входа в коллекторное окно пластины теплообменника

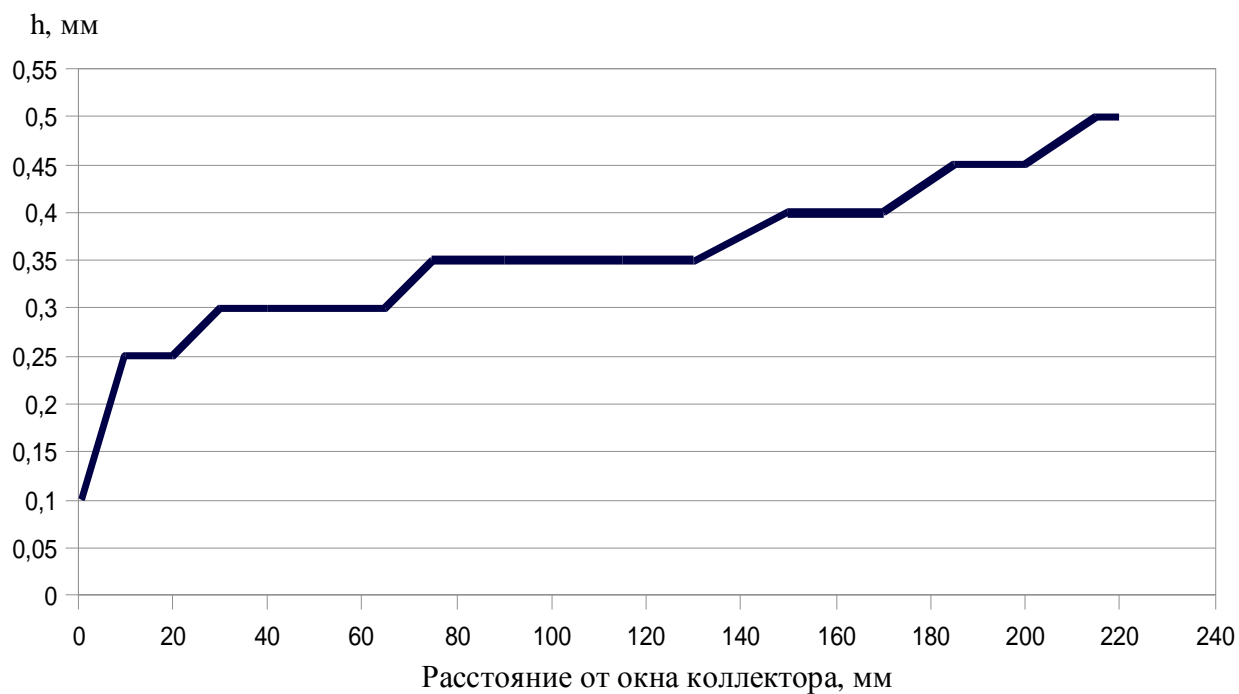


Рис. 2. Изменение толщины пластины теплообменника (h) в зависимости от расстояния от окна коллектора

Таблица 1

Результаты спектрального анализа металла пластины теплообменника из стали AISI 316

Элемент	C	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	Ti
Содержание, %	0,04	11,5	16,0	0,38	0,75	2,38	-

Структура основного металла состоит из мелких зёрен аустенита (балл 11), вытянутых вдоль проката, и карбидных включений (рис. 3).

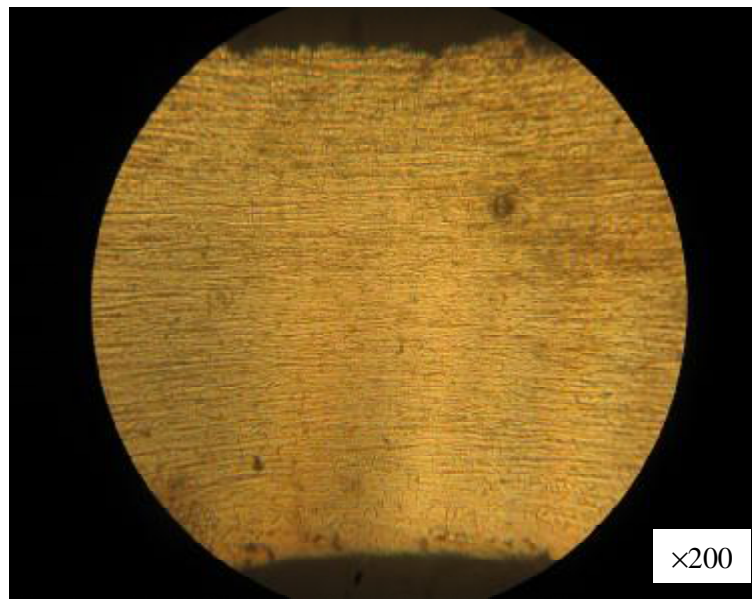


Рис. 3. Структура металла пластины в зоне разрушений

Язв и других локальных разрушений не выявлено.

Коррозионную стойкость стали определяли электрохимическим методом с помощью потенциостата П5827М в рабочих растворах МЭА в зависимости от температуры.

Рабочим электродом служила пластина, вырезанная из разрушившегося теплообменника.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платина.

На рис. 4. представлены анодные потенциодинамические кривые, снятые в насыщенном растворе МЭА, при температурах 60 и 90 °С.

На кривых наблюдаются значительные анодные токи. При температуре 60 °С сталь корродирует в пассивном состоянии.

Повышение температуры до 90 °С приводит к появлению области активного растворения при потенциале минус 0,3 В.

Анодная кривая, снятая на платине в этом же растворе при температуре 60 °С (рис. 5) показала, что при анодной поляризации наблюдаются токи, близкие по значению к токам при поляризации стали AISI 316L, что, вероятно, связано с окислением компонентов раствора на платине.

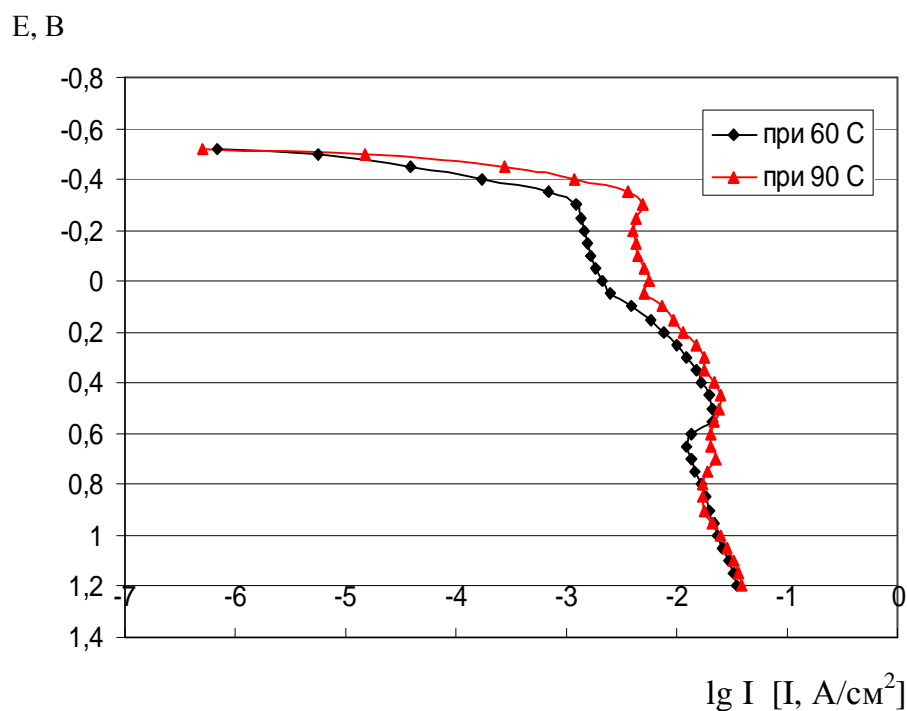


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые, снятые на образцах, вырезанных из разрушившейся пластины теплообменника, в насыщенном растворе МЭА.

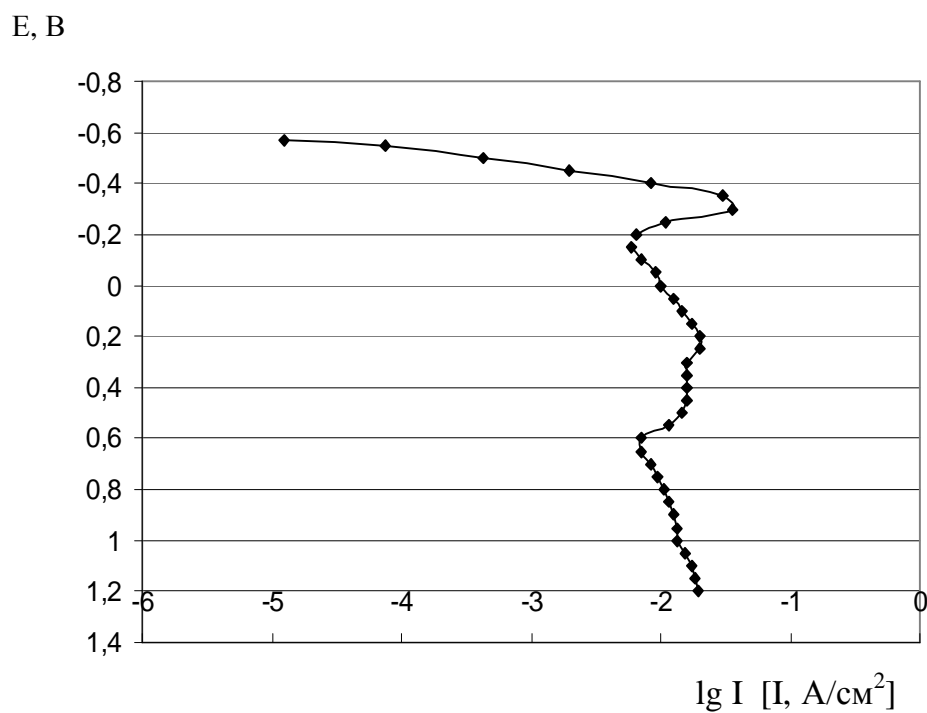


Рис. 5. Анодная потенциодинамическая кривая, снятая на платине в насыщенном растворе МЭА при температуре 60 °С

Для определения скорости анодного растворения стали в области активного растворения, при потенциале минус 0,3 В и температуре 70 °С, была снята зависимость скорости коррозии от заданного потенциала во времени.

Исследования показали, что в первый момент времени при заданном потенциале ток растворения составил 4,7 мА/см².

В первые 2 часа наблюдается рост тока до 11,7 мА/см², затем ток снижается практически до 0.

Возможно, это связано с окислением рабочего раствора при анодной поляризации.

Скорость коррозии после поляризации в течение 4,5 часов при $\varphi = -0,3$ В составила 0,5 г/м²час.

При потенциале свободной коррозии ($\varphi_{с.к.}$) были проведены лабораторные коррозионные испытания в насыщенном растворе МЭА, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты лабораторных коррозионных испытаний на пластинах, вырезанных из разрушившегося теплообменника, в насыщенном растворе моноэтаноламина

Температура, °С	Продолжительность испытаний, час	Скорость коррозии, г/м ² час	Значение потенциала свободной коррозии, $\varphi_{с.к.}$	Примечание
90	13,5	0,36	- 0,53	1 раствор*)
90	14	0,1	- 0,42	2 раствор**)
80	19	0,1	- 0,33	2 раствор**)

Из таблицы 2 видно, что при одной и той же температуре (90 °С) в насыщенном растворе МЭА, в растворах, отобранных в разное время, значения потенциала свободной коррозии отличаются на 100 мВ.

Соответственно и скорость коррозии снижается от 0,36 г/м²час в первом растворе до 0,1 г/м²час во втором растворе.

Снижение температуры с 90 °С до 80 °С приводит к облагораживанию потенциала свободной коррозии до минус 0,33 В.

Скорость коррозии при этом, практически, не изменилась и достигает 0,1 г/м²час.

На промышленные коррозионные испытания в рабочих условиях насыщенного МЭА раствора при температуре равной 80 – 90 °С установки МЭА очистки коксового газа Баглейского коксохимического завода были постав-

лены образцы, вырезанные из участка пластины, не подвергшегося разрушению.

Результаты промышленных испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты промышленных испытаний фрагментов пластины теплообменника из стали 316L после 1008 часов

№ образца	Размеры образца, мм	К, $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$	П, мм/год
1	9,5x2,5x0,5	0,3365	0,3667
2	9,9x2,3x0,5	0,2878	0,3137
3	9,9x2,3x0,5	0,4295	0,4682
4	9,4x2,9x0,5	0,3300	0,3597
5	10,0x2,5x0,5	0,3268	0,3562
11	9,2x6,0x0,5	0,3649	0,3978
13	9,5x4,9x0,5	0,3651	0,3980

Из результатов промышленных испытаний видно, что средняя скорость коррозии составляет $0,35 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час.}$, что достаточно хорошо коррелируется с результатами лабораторных коррозионно-электро-химических исследований.

Выводы:

1. Металл пластины соответствует стали AISI 316L (отечественный аналог – сталь 19Х17Н13М2Т).

2. Характер коррозии стали равномерный, скорость коррозии до 0,5 мм/год. Металлографическими исследованиями локальных разрушений на пластине, подвергшейся разрушению, не выявлено.

3. Интенсивное растворение стали на участке, прилегающем к коллекторному отверстию пластины теплообменника, по-видимому, связано с высокой температурой насыщенного раствора МЭА, поступающего через коллектор, при которой возможно образование муравьиной кислоты.

Список литературы: 1. Коуль А. Очистка газов / А. Коуль, Ф. Ризенфельд. – М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной л-ры, 1962. – 395 с.

Поступила в редколлегию 25.03.10